

# EFFECTO CATALÍTICO DE UN ELECTRODO MODIFICADO SOBRE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ÁCIDO ASCÓRBICO

## CATALYTIC EFFECT OF A MODIFIED ELECTRODE FOR THE OXIDATION REACTION OF ASCORBIC ACID

Amable Molina, Yris Martínez\*, Ricardo Hernández  
Olga Márquez, Jairo Márquez, Miguel Díaz

Lab. de Electroquímica,  
Departamento de Química.  
Facultad de Ciencias Universidad de Los Andes.  
Mérida, Venezuela.  
e-mail: ymartin@ula.ve

Recibido: 19-12-17  
Aceptado: 15-02-18

### Resumen

El comportamiento electroquímico del ácido ascórbico es de gran interés en los estudios neuroquímicos por encontrarse en altas concentraciones en el tejido cerebral e interferir en la detección electroquímica de las catecolaminas debido a que cataliza la oxidación de las mismas. En el presente estudio se optimizaron los parámetros electroquímicos para la síntesis de la poli (2,5-dimetoxianilina) (PDMA) sobre electrodos de platino (Pt) y carbón vítreo (CV); así como para la posterior incorporación del heteropolianión (HPA) tipo Keggin  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  sobre la matriz polimérica. Se encontró que los sistemas CV/PDMA CV/PDMA/HPA son estables en  $H_2SO_4$ . Los estudios de microscopia, demuestran que la PDMA presenta una morfología uniforme y porosa con crecimiento fibrilar, la cual no se ve afectada significativamente con la incorporación del HPA. La actividad catalítica de los sistemas involucrados en este estudio se llevó a cabo utilizando para ello la reacción de oxidación del ácido ascórbico. La determinación del AA en el sistema CV/PDMA por Voltametría de barrido lineal (VL), mostró linealidad entre 1,42 y 100 mM con un coeficiente de correlación de 0,9990, límite de detección de 0,42 mM y límite de cuantificación de 1,42 mM, por su parte el sistema CV/PDMA/HPA presentó linealidad entre 1,13 y 100 mM, coeficiente de correlación de 0,9993, límite de detección 0,34 mM y límite de cuantificación de 1,13 mM. Por voltametría de pulso diferencial (VPD), el sistema CV/PDMA, mostró un intervalo entre 6,74 y 100 mM con coeficiente de correlación de 0,9950, límite de detección de 2,02 mM y límite de cuantificación de 6,74 mM, mientras el sistema CV/PDMA/HPA fue lineal entre 6,40 y 100 mM, coeficiente de correlación de 0,9936, límite de detección 1,92 mM y límite de cuantificación de 6,40. Estos resultados permiten proponer el uso de los sistemas modificados en la determinación de AA a nivel de fármacos.

**Palabra clave:** Ácido Ascórbico, Electroodos modificados, Electrocatálisis

### Abstract

The electrochemical behavior of ascorbic acid (AA) is of great interest for neurochemical studies, since it is found in high concentrations in the brain tissue, interfering in the electrochemical detection of catecholamines, being AA a good catalyst for their oxidation. In this work, electrochemical parameters have been optimized for the performance of the electrosynthesis of poly (2,5-dimethoxyaniline, PDMA) on platinum (Pt) electrode and Glassy Carbon (GC), as well as for the further incorporation of the Kegging type heteropolyanion (HPA)  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  on the polymeric matrix. It was found that the systems GC/PDMA/HPA are stable in  $H_2SO_4$ .

Microscopic studies show that PDMA exhibits a uniform porous morphology followed by fibrillar growth which is not significantly affected with incorporation of HPA. The catalytic

activity of the systems involved in this study was tested by following the oxidation of AA. Determination of AA in GC/PDMA using Linear sweep voltammetry (LSV), showed linearity within 1.42 and 100 mM with a correlation coefficient of 0.9990, a detection limit of 0.42 mM and quantification limit of 1.42 mM. The system GC/PDMA/HPA showed linearity between 1.13 and 100 mM. a correlation coefficient of 0.9993, detection limit of 0.34 mM and quantification limit of 1.13 mM. By Differential Pulse Voltammetry (DPV), the system GC/PDMA showed linearity between 6.74 and 100 mM with a correlation coefficient of 0.9950, detection limit of 2.02 mM and a quantification limit of 6.74 mM, while the system GC/PDMA/HPA was linear within 6.40 and 100 mM with a correlation coefficient of 0.9936, detection limit of 1.92 mM and quantification limit of 6.40 mM.

These results allow suggesting the use of the modified systems to detect AA at the level of medical drugs.

**Keywords:** Ascorbic acid, Modified Electrodes, Electrocatalysis

**Amable Molina:** Lcdo. en Química. Liceo Bolivariano Nacional Dr. José María Vargas, Los Pozones vía Santa Bárbara del Zulia. Mérida 5101, Venezuela. e-mail: amablemolin70@gmail.com/**Yris Martínez:** Dra. En Electroquímica. Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. e-mail: ymartin@ula.ve/**Ricardo Hernández:** Dr. En Electroquímica. Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. e-mail: rmhr@ula.ve/ **Olga P. Márquez:** Ph.D en Electroquímica. Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. e-mail: olgamq@ula.ve/**Jairo Márquez:** Ph.D en Electroquímica. Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. Teléfono: 0274-2401391. e-mail: jamar@ula.ve/**Miguel Díaz:** Lcdo. en Química. Laboratorio Plusandex C.A. Zona Industrial, El Vigía. , Mérida 5101, Venezuela. e-mail: migueldiaz.com@gmail.com

## Introducción

La oxidación electroquímica del AA sobre un electrodo involucra la transferencia de dos electrones y la liberación de dos protones para formar el ácido deshidroascórbico (fig. 1), el cual presenta una onda redox irreversible, a un potencial formal de 0,058 V vs. RHE en una solución a pH neutro [1].

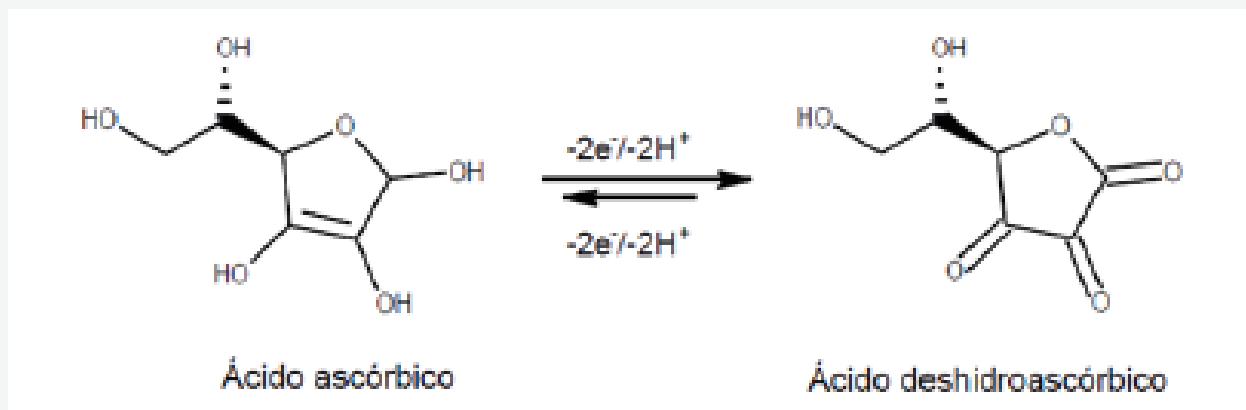


Figura 1.- Reacción de oxidación del ácido ascórbico

Actualmente, se ha dedicado un esfuerzo considerable al desarrollo de métodos voltamétricos para la determinación de ácido ascórbico en muestra biológicas, ya que estudios clínicos han demostrado que el contenido de ácido ascórbico en fluidos biológicos puede ser utilizado para evaluar la cantidad de estrés oxidativo en el metabolismo de seres humanos [2]. El estrés excesivo se ha relacionado con el cáncer, la diabetes Mellitus [3] y enfermedades hepáticas [4].

Por otro lado, su presencia en fluidos extracelulares representa un problema, ya que su concentración es tres órdenes de magnitud mayor que otros compuestos presentes (neurotransmisores), ocasionando serias interferencias en la determinación de estos fundamentalmente, porque el potencial de oxidación es igual o similar.

Existe un gran interés en la comunidad científica centrado en el uso de electrodos modificados con compuestos que sean capaces de catalizar la oxidación electroquímica del AA. La oxidación directa del AA sobre un electrodo metálico o de carbón, sin modificación muestra la

pasivación del electrodo por los productos de oxidación, lo que traen como consecuencia una baja reproducibilidad, selectividad y sensibilidad [5]. Para evitar, o disminuir estos problemas, es necesario modificar la superficie de los electrodos. Un ejemplo clásico es el uso de películas poliméricas, que permiten solventar estos problemas e incrementar la catálisis en la determinación de dicho compuesto.

Zhang y Dong [6] demostraron que electrodos de platino recubiertos con una película compuesta por polianilina/ácido canforsulfónico resultan ser buenos catalizadores para la reacción de oxidación del ácido ascórbico en solución amortiguadora de fosfato a pH=7,0. El potencial de pico anódico se desplaza hacia potenciales más negativos (de 0,63 V en el electrodo desnudo a 0,34 V en electrodo modificado) y con un incremento en la corriente. El pico de corriente anódico es linealmente dependiente de la concentración de AA en el intervalo de 5 a 50 mM, con un coeficiente de correlación de 0,998.

Hu y colaboradores [7] prepararon películas de polianilina dopadas con polisulfuro sobre electrodos de platino, reportando una buena

actividad electrocatalítica para la oxidación del AA sobre este sistema. La oxidación del AA seguida por voltimetría cíclica refleja un potencial de pico anódico en 210 mV para el electrodo modificado evidenciando una disminución de sobrepotencial, en comparación con electrodo de platino desnudo. Del mismo modo se muestra que el pico de corriente anódica guarda una relación lineal con la concentración de AA en un intervalo de 10-50 mM.

En 2007 Zhang y Lian [5] estudiaron la oxidación del ácido ascórbico sobre películas de poli (anilina-co-o-aminofenol) (PAN-OAP) en diferentes proporciones, depositadas sobre electrodos de carbón vítreo. Sus resultados muestran que el copolímero en la proporción 20:1 (AN: OAP) no tiene ninguna función electrocatalítica para la oxidación de AA, mientras que la película obtenida en proporción 10:1 (AN: OAP) muestra buena actividad catalítica para su oxidación en solución amortiguadora de fosfato a pH 6,8, además de una excelente estabilidad y reproducibilidad. Por otro lado, reportan una dependencia lineal entre la corriente anódica y la concentración del AA en un intervalo de concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  a  $1,65 \times 10^{-2}$  mol/L, con un coeficiente de correlación de 0,9998.

Jureviciute y colaboradores [8,9] reportaron la fabricación de sensores amperométricos de ácido ascórbico basados en polímeros conductores, específicamente de poli(N-metilánilina) y polianilina. Encontrando que a pH neutro la PANI no posee propiedades conductoras. Sin embargo, los autores señalan que la PANI puede transformarse en una especie activa electroquímicamente, gracias a la liberación de un protón durante la electrooxidación del anión ascorbato, facilitando así la protonación de la película polimérica que le confiere conductividad a la misma, permitiéndole la oxidación del ascorbato bajo estas condiciones en la determinación de ascorbato dentro de un intervalo de pH entre 5,5 y 7,2, en una ventana de potencial comprendida entre 0,1 y -0,3 V vs. Ag/AgCl, mostrando un intervalo lineal de respuesta a partir de 0,6 mM y un límite de detección de 0,05 mM. En contraste la poli(N-metilánilina)

posee una buena actividad redox en soluciones a pH neutro, y como resultado, se observa una respuesta rápida de corriente en la oxidación del AA.

Ragupathy y colaboradores [10] modificaron un electrodo de carbón vítreo alternando capas de poli (2,5-dimetoxianilina) (PDMA) con un heteropolianión (HPA) tipo Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$ . Esta película exhibe una excelente actividad frente a la oxidación del AA con desplazamiento negativo en el potencial de pico anódico (200 mV) y un sustancial aumento en la corriente, comparado con el electrodo de carbón vítreo sin ninguna modificación, el cual produce una amplia onda de oxidación más allá de 320 mV.

Bahsas [11], probó la actividad catalítica del sistema Pt/PDMA/HPA, en la oxidación del ácido ascórbico. Encontrando que la oxidación del AA en el electrodo doblemente modificado ocurre a un potencial menor (0,38 V) que en el electrodo de Pt desnudo (0,7 V), presentando además un sustancial aumento en la corriente de pico.

La determinación electroquímica del AA por voltimetría de pulso diferencial en buffer sulfato pH 2,04 sobre los sistemas CV/PANI y CV/PANI/ $H_4PMO_{12}VO_{40}$  fue realizada por Vásquez [12]. Reportando el siguiente orden creciente de catálisis para dicha reacción, CV/PANI > CV/PANI/ $H_6PMO_{12}VO_{40}$  > CV. La curva de calibración sencilla para el sistema CV/PANI mostro un intervalo lineal de respuesta entre 8 y 30 mM, con un coeficiente de correlación de 0,9925 V, límite de detección 0,646 y límite de cuantificación 2,156 mM, mientras que el sistema CV/PANI/HPA arrojo un intervalo lineal de respuesta entre 8 y 40 mM con un coeficiente de correlación igual a 0,9999, límites de detección 1,240 mM y de cuantificación 4,134 mM. Díaz [13] señaló que la oxidación de AA sobre electrodos de CV/PANI y CV/PANI/ $H_6PMO_9O_{40}$  ocurre a potenciales menores (0,442 y 0,502 V vs. Ag/AgCl respectivamente) comparando cuando se trabaja con el electrodo de carbón vítreo desnudo (0,601 V). Observando además un considerable aumento en la corriente de pico en ambos sistemas. Los resultados de la curva calibración para el sistema

doblemente modificado, utilizando la técnica de voltimetría de pulso diferencial indican que el límite de detección es de 2,4 mM y el de cuantificación 8,0 mM, en un intervalo lineal de 3 a 30 mM de AA.

Los estudios reportados en la literatura demuestran que la incorporación de heteropolianiones de tipo Keggin dentro de matrices poliméricas, en particular de la poli(2,5-dimetoxianilina), conlleva a un incremento sustancial en la actividad catalítica del sistema modificado. En este trabajo, se toma en consideración el sistema doblemente modificado con PDMA/HPA, donde utilizó el  $H_4PMO_{11}VO_4$ . La actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación del ácido ascórbico, de estos electrodos modificados debe estar enlazado con una remarcable estabilidad de los mismos, parámetros fundamentales para aplicaciones prácticas.

## Parte experimental

### Celda electroquímica y electrodos

Todos los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio tipo h y tres electrodos; como electrodo de trabajo, un disco de carbón vítreo con un área geométrica de 0,075 cm<sup>2</sup>. Como contraelectrodo se empleó una malla de platino y como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl sat.).

Previo a cada experimento las superficies de los electrodos de trabajo fueron pulidos a espejo con alúmina de diferentes diámetros 1, 0,3 y 0,05  $\mu$ m y sometidos posteriormente a ultrasonido por 5 minutos. Purgando el con nitrógeno durante 5 minutos antes de cada estudio.

Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura obtenida de un sistema Millipore Milli QTM (18  $\mu$ Ω/cm). Los experimentos se realizaron utilizando reactivos y gases de alta pureza (grado analítico), sin tratamiento previo, a excepción de la 2,5-dimetoxianilina la cual fue sublimada antes de su uso.

### Instrumentación

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con ayuda de un Potenciostato/Galvanostato modelo 273A

de la EG&G Princeton Applied Research, acoplado a un sistema computarizado con el software M270 para el registro y el procesamiento de datos.

Las medidas potenciométricas se llevaron a cabo con un pH-metro de la serie 500 OAKTON. Los estudios espectroscópicos por FT-IR se realizaron usando un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000.

Los estudios de UV-Visible se realizaron utilizando un espectrofotómetro UV-visible Lambda 25 Perkin Elmer, con una celda de cuarzo con un camino óptico de 1 cm.

Los estudios microscópicos se realizaron en un microscopio óptico Nikon tipo 108 DIAPHOT 300 con cámara a color TK1085U y un microscopio electrónico Nikon 10577.

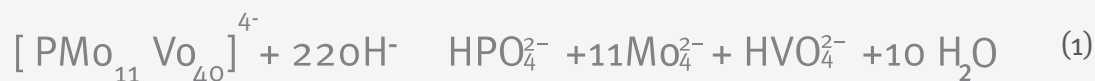
### Síntesis del heteropolianión tipo Keggin $H_4PMO_{11}VO_4$

La síntesis del HPA se llevó a cabo por el método descrito por Tsigdinos y Hallada [14]. Basado fundamentalmente en que la acidificación de mezclas de vanadato, molibdato y fosfato en condiciones estequiométricas, conduce a la obtención del ácido heteropolimolibdovanadiofosfórico ( $H_4PMO_{11}VO_4$ ). La reacción se llevó a cabo utilizando 0,0033 moles de fosfato disódico disueltos en 17 mL de agua, mezclados con 0,0084 moles de metavanadato de sodio previamente disueltos en 20 mL de agua a ebullición. Dejando enfriar la solución resultante para luego adicionar 1 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. A esta solución coloreada, se le adicionaron 0,0477 moles de molibdato de sodio disueltos en 35 mL de agua. Posteriormente a la mezcla de reacción se le añadieron, lentamente y con agitación vigorosa, 14 mL de  $H_2SO_4$  concentrado obteniéndose una solución rojo claro. Finalmente se hicieron 4 extracciones con 20 mL de éter etílico cada una. Al final se obtiene un sólido naranja que corresponde al  $H_4PMO_{11}VO_4$  con un rendimiento de reacción del 83,5108 %. La caracterización del HPA fue realizada por titulación potenciométrica ya que esta técnica nos permite obtener información acerca del

número de hidrógenos reemplazables en la estructura del ácido y de la carga del anión. El anión molibdovanadiofosforico posee la estructura Keggin, por lo tanto, el número total de átomos de oxígeno en ésta es 40. Dado que el estado de oxidación de cada elemento en el anión es conocido ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$ ), la carga del anión sería -4 [14]. La titulación potenciométrica del ácido libre  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  mostró dos puntos de inflexión. El primer punto de inflexión corresponde a la degradación completa del anión por la base y, el consumo de 4,04 moles de base por mol de ácido, confirma la presencia de los cuatro iones de hidrógeno reemplazables. El

del heteropolianión  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , las señales de los enlaces P-O y Mo=O que deberían aparecer en 1080 y 996  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, se desplazan hacia menores longitudes de onda debido a una reducción de la simetría de la estructura [16], en el FT-IR del HPA en estudio estas señales están desplazadas a 1062 y 962  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, lo que nos sugiere la presencia de vanadio (V) en el HPA sintetizado.

El espectro UV-vis tomado al HPA, mostró las bandas de absorbancia intensas entre 200 y 260 nm, las cuales son características en estructuras tipo Keggin y que son asignadas a las transiciones de



segundo punto de inflexión (alrededor de pH 8,7), corresponde a las especies de molibdato y fosfato presentes como  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ , respectivamente. Las especies de vanadato están presentes como iones de  $\text{HVO}_4^{2-}$  [14]:

En el espectro FT-IR del  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , se observaron cuatro bandas características, centradas en 1062, 962, 866 y 778  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces P-Oi, Mo=Ot, Mo-Oe-Mo y Mo-Ov-Mo, respectivamente [15,16,18,19]. Los átomos de oxígeno en la estructura tipo Keggin se clasifican en cuatro clases con simetría equivalentes: átomos de oxígeno interno (P-Oi) común al tetraedro central  $\text{PO}_4$  y aun grupo trimetalico, oxígenos de esquina (Mo-Oe-Mo), que conectan dos unidades de  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ , oxígenos de vértice (Mo-Ov-Mo) que conectan dos unidades  $\text{MoO}_6$  y oxígenos terminales (Mo-Ot) unidos a un metal [17]. Cuando un átomo de vanadio sustituye un átomo de molibdeno en la estructura primaria

trasferencia de carga metal-ligando entre los oxígenos terminales y de puente a los átomos metálicos ( $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  y  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ ). A 310 nm se ubica una banda menos intensa, característica de los HPA tipo Keggin ( $\text{H}_{(3+X)}[\text{PMo}_{(12-X)}\text{V}_X\text{O}_{40}]$ ) para X > 0 asignada a la especie de vanadio [15].

### Modificación de las superficies electródicas

La síntesis de poli(2,5-dimetoxianilina) se llevó a cabo por voltametría cíclica partiendo de una solución  $5 \times 10^{-2}$  M del monómero en 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a una velocidad de barrido de 50 mV/s, ciclando el electrodo de carbón vítreo, 30 veces en una ventana de potenciales entre -0,2 y 0,8 V para el electrodo de carbón vítreo. La incorporación del heteropolianión [ $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ] sobre la matriz polimérica, fue realizada por voltametría cíclica a 50 mV/s durante 30 barridos consecutivos de potencial entre -0,2 y 0,8 V, a partir de una solución  $1 \times 10^{-3}$



## Estudios de estabilidad

La estabilidad del electrodo CV/PDMA al igual que para el electrodo CV/PDMA/HPA fue evaluada por voltametría cíclica en diferentes medios ácidos 0,5 M ( $H_2SO_4$ , HCl y  $HNO_3$ ), durante 100 ciclos consecutivos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en una ventana de potencial entre -0,2 y 0,8 V. El electrolito soporte donde se observó mayor estabilidad fue el  $H_2SO_4$  0,5 M, por lo tanto, fue seleccionado para estudios posteriores.

## Resultados

### Modificación electroquímica del electrodo de carbón vítreo con poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA)

Inicialmente se evaluó la ventana de potencial por voltametría cíclica, sumergiendo el electrodo de trabajo en una solución 0,5 M de  $H_2SO_4$ , con la finalidad de seleccionar la ventana adecuada para nuestros estudios y de la misma manera observar posibles señales atribuibles a procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo y a la descomposición del medio electrolítico. Las corrientes generadas por los blancos son de poca intensidad lo cual representa una ventaja para la realización de nuestros estudios en presencia de la 2,5-dimetoxianilina (DMA).

La figura 2 muestran la respuesta voltamétrica de un electrodo de carbón vítreo, sumergido en una solución  $5 \times 10^{-2}$  M de DMA luego de 100 ciclos consecutivos

De acuerdo al mecanismo de polimerización reportado en la literatura [20,21,22], este proceso se inicia con la oxidación del monómero (2,5-dimetoxianilina) formando la especie catión radical 2,5-dimetoxianilinio cuya señal (1er ciclo) va disminuyendo en intensidad de corriente al aumentar el número de ciclos, hasta desaparecer.

A medida que el monómero es oxidado la concentración del catión radical en la cercanía del electrodo es mayor que la del monómero neutro, lo que implica que un catión radical estará rodeado de más especies de su tipo (o sea más cationes radicales), propiciando que la propagación sea mediante acoplamiento radical-radical. Esta recombinación de dos especies radicales produce la pérdida de dos protones para generar los dímeros p-aminodifenilamina (PADA) si el acoplamiento es cabeza-cola (N-C<sub>4</sub>), la bencidina si el acoplamiento es cola-cola (C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>'), o el hidrazobenceno si el acoplamiento es cabeza-cabeza (N-N'), siendo la PADA el intermediario dominante [22,23].

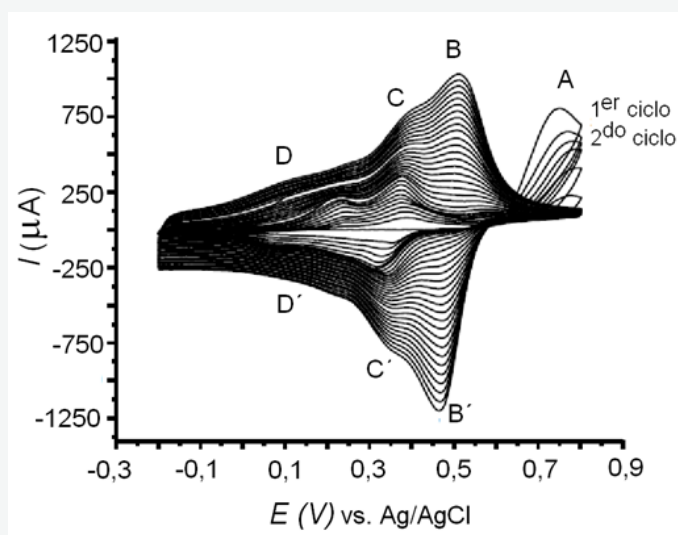


Figura 2.- Crecimiento de la PDMA sobre carbón vítreo (30 ciclos).  $v = 50$  mV/s

Una vez formados los intermediarios (dímeros), estas especies se oxidan e incorporan DMA oxidada a su cadena; la cadena resultante es nuevamente oxidada electroquímica para incorporar más monómero oxidado desde la solución. Como evidencia a estos procesos, se observan tres pares de ondas o picos bien definidos (fig. 2), a potenciales menos positivos que el potencial de oxidación del monómero (pico A), los cuales son formados gradualmente e incrementan su intensidad de corriente tanto catódica como anódica a medida que aumente el número de ciclos [20]. Este incremento de corriente en los picos refleja el crecimiento de la película polimérica sobre las superficies electródicas, el cual es similar en ambos sistemas, aunque las corrientes varían debido a la diferencia en el área de los electrodos. El pico B es asignado a la oxidación del polímero para formar el estado dicatión o dicatión-

diradical (bipolarón) del polímero y el pico B' corresponde a la reducción del mismo. El pico D se asigna a la oxidación de la forma reducida del polímero al estado catión radical (polarón) y el pico D' a la reducción de este [20, 22,24]. Por su parte la cupla C/C' son asociadas por algunos autores a productos de descomposición oxidativa de p-aminodifenilamina (PADA) y especies de benzoquinona/quinona [22,23,25], mientras que otros autores las asignan a defectos de la estructura del polímero (enlaces cola-cola y cabeza-cabeza) [20].

La figura 3 muestra el voltagrama cíclico del carbón vítreo modificado con la PDMA sumergidos en una solución 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el comportamiento es similar al mostrado durante el crecimiento de la película. Tres pares de picos puede ser observado y representan los distintos estados de oxidación de la PDMA.

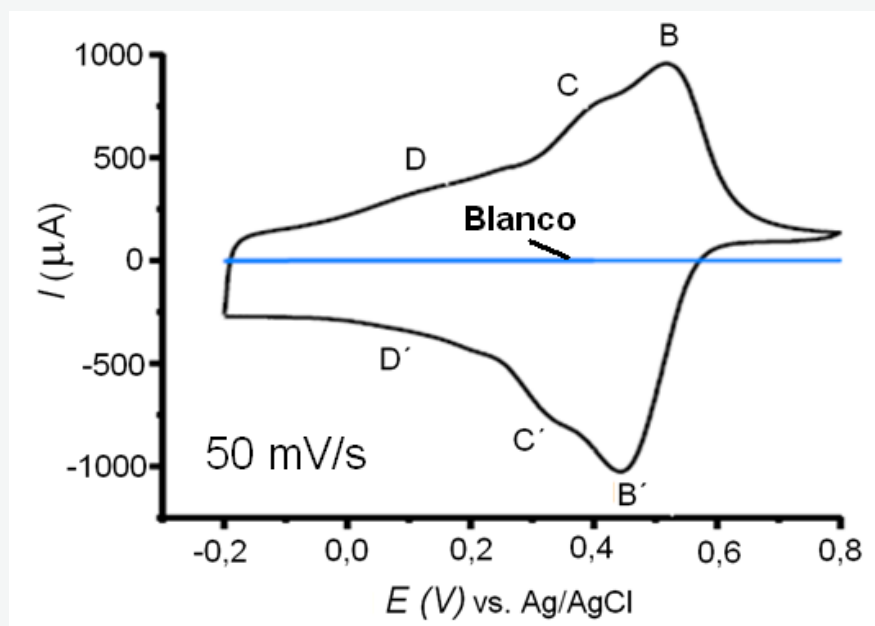


Figura 3.- Respuesta del sistema CV/PDMA en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M



Muchos autores [13,26,27,28] toman como base cuatro anillos de la cadena polimérica para asignar estos procesos. La cupla D/D' es atribuida a la oxidación de la forma reducida del polímero, leucoemeraldina a emeraldina. La cupla B/B' se asigna a la total oxidación de la especie emeraldina a pernigranilina. Por su parte la cupla C/C' a sido asociada en algunos casos a productos de descomposición oxidativa de p-aminodifenilamina (PADA) [22, 23,25], en otros casos es atribuida a defectos de la estructura del polímero (formación de enlaces cola-cola y cabeza-cabeza) [20]. Estos distintos estados de oxidación le confieren un efecto electrocromico al polímero, la leucoemeraldina es incolora, la emeraldina es verde y la pernigranilina azul.

### Incorporación del HPA ( $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ) en la matriz polimérica

Una vez sintetizada la PDMA sobre los diferentes sustratos se procedió a incorporar el HPA en la matriz polimérica. Para ello se colocaron los electrodos

modificados en una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  disuelto en 0,5 M de  $H_2SO_4$ . La figura 4 muestra la respuesta voltamétrica del sistema luego de 30 ciclos consecutivos a 50 mV/s, al superponer estos resultados (curva negra) con la respuesta obtenida para la PDMA en ausencia del HPA (curva azul), podemos observar la aparición clara de tres nuevas cuplas redox cuya intensidad de corriente se incrementa con el número de ciclos (correspondientes al comportamiento redox del HPA incorporado a la matriz de PDMA). Algunos autores han reportado la inmovilización de estas especies en polímeros tales como polianilina [29] y polipirrol [30,31], los cuales quedan atrapados en su red durante el proceso de dopaje debido al gran tamaño y alta carga de sus aniones, apantallado a su vez la respuesta del polímero. Al oxidar la PDMA, se generan cargas positivas (polarones y bipolarones) a lo largo de la cadena polimérica; la presencia de estas cargas positivas favorece la repulsión entre cadenas y la apertura de canales, y por consiguiente la penetración de contraiones en el interior de la película [32].

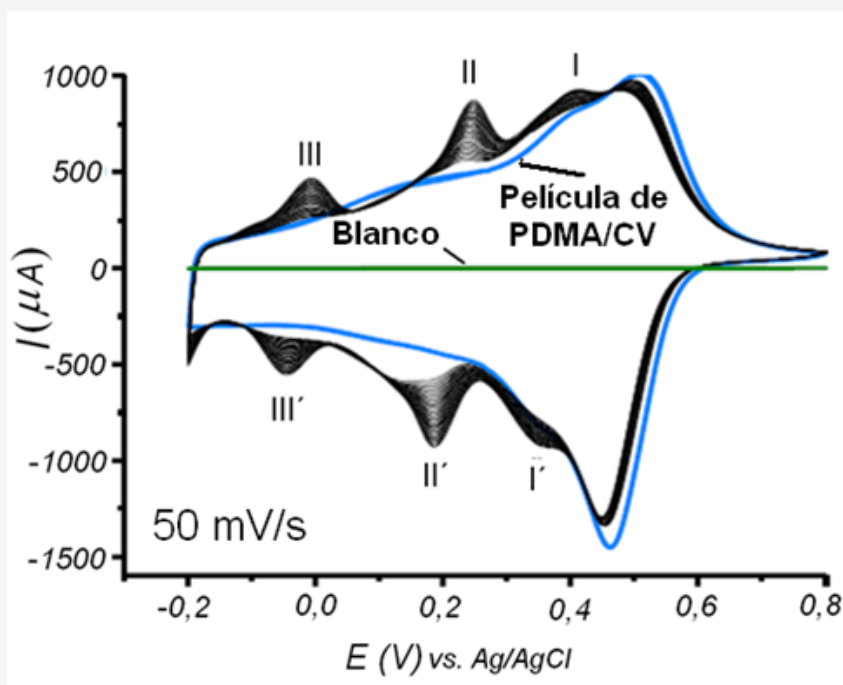


Figura 4.- Respuesta de la PDMA en solución de HPA  $1 \times 10^{-3}$  M en  $H_2SO_4$ . 0,5 M

La figura 5 muestra la respuesta voltamétrica de los sistemas PDMA/HPA en solución 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tres cuplas redox se aprecian claramente, la cupla I/I' corresponde a procesos redox del vanadio ( $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ ) que involucra la transferencia de  $1e^-$ , mientras que las cuplas II/II' y III/III' son asignadas a procesos redox del molibdeno ( $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ ) que involucran la transferencia de  $2e^-$  [12, 13, 30, 33]. Las reacciones asociadas a estos procesos vienen dadas por:

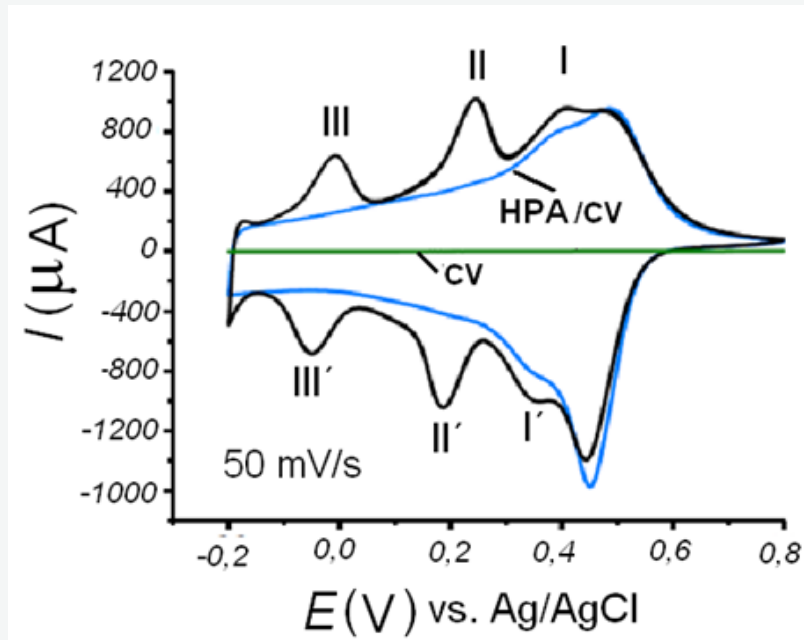


Figura 5.- Respuesta del sistema PDMA/HPA/CV en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 Mw

## Evaluación morfológica de las películas de PDMA y PDMA/HPA

Por microscopía electrónica (fig. 6), se observa que las películas de PDMA sintetizada bajo las condiciones descritas anteriormente, se deposita de forma fibrilar y uniformemente sobre el electrodo, mientras

que la película resultante de la doble modificación (PDMA/HPA) es más fibrosa, debido a los aglomerados de HPA formados entre los poros del polímero, generando en consecuencia una película más compacta.

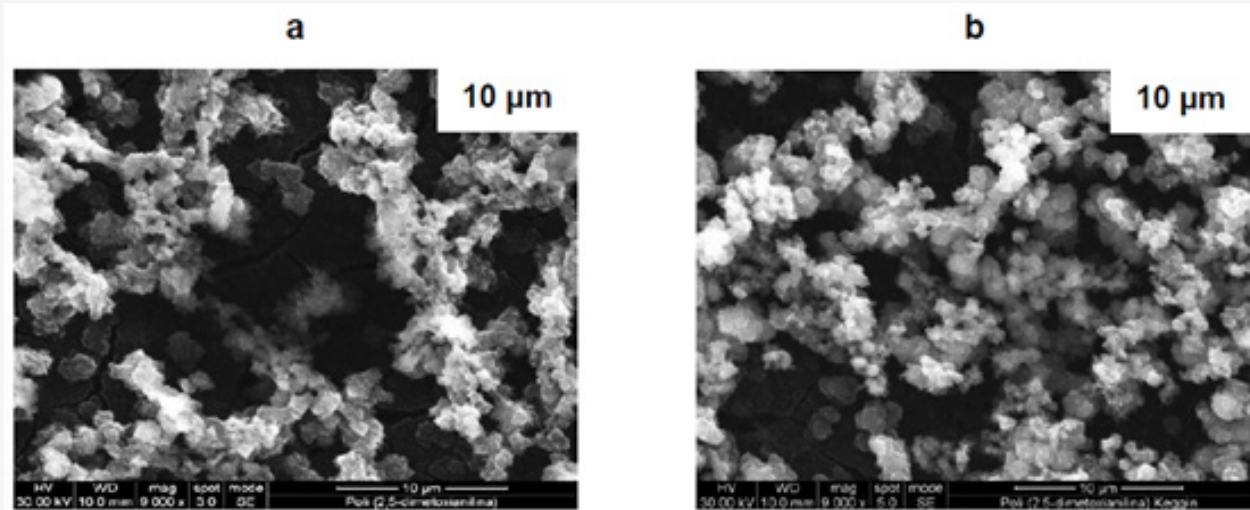
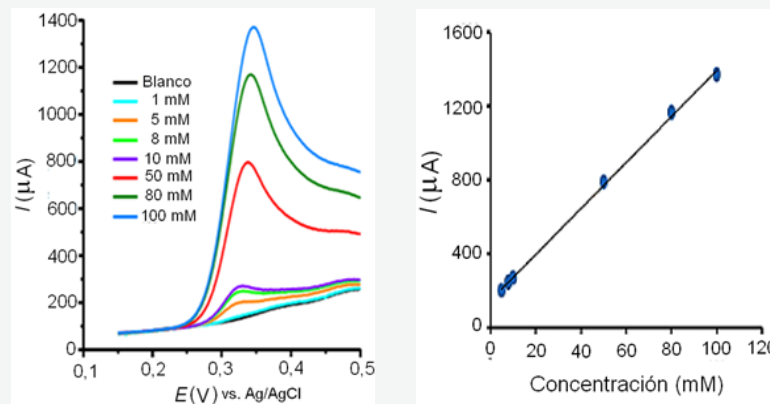


Figura 6.- Depósitos de a) PDMA y b) PDMA/HPA sobre electrodos de carbón vítreo.

## Determinación de los parámetros electroanalíticos correspondiente a la oxidación del AA sobre el sistema CV/PDMA y CV/PDMA/HPA

El rango dinámico de linealidad para la oxidación del ácido ascórbico sobre los distintos electrodos modificados fue estudiado variando la concentración de éste en un intervalo de 1 a 100 mM, puesto que a concentraciones menores los sistemas no mostraron respuesta cuantificable. Las medidas fueron realizadas por triplicado utilizando  $H_2SO_4$  0,5 M como medio electrolítico, en una ventana de potenciales entre 0,15 a 0,5 V y a una velocidad de barrido de 10 mV/s. La figura 7 muestra la respuesta por voltametría lineal (VL) para los electrodos modificados con CV/PDMA (fig. 7A) y CV/PDMA/HPA (fig. 7B), respectivamente, sumergidos en soluciones de AA a diferentes concentraciones.



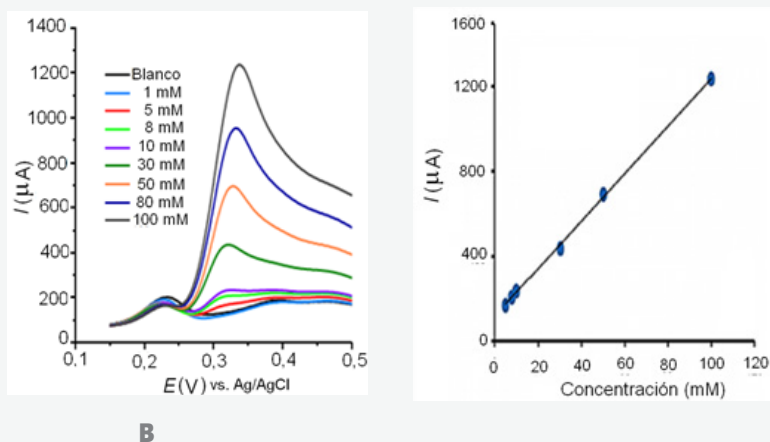


Figura 7.- Respuesta voltamétrica de los electrodos **A)** CV/DPMA y **B)** CV/DPMA/HPA en soluciones de AA a diferentes concentraciones por VL.  $U = 10$  mV/s. Y la Influencia de la concentración de AA en la corriente de pico,  $I_p$ , para los electrodos en estudio

En todos los casos la corriente de pico anódico es linealmente dependiente con la concentración de ácido ascórbico en el intervalo de concentraciones de 5 a 100 mM, con coeficientes de correlación en el orden de 0,999. A partir de la ecuación de la recta se procedió a calcular los parámetros electroanalíticos, cuyos resultados se reportan en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros electroanalíticos de los sistemas estudiados para la oxidación de AA

Sistema	Rango lineal (mM)	Coefficiente de correlación	Pendiente m	Desviación Estándar $\sigma$	LD (mM)	LQ (mM)
CV/DPMA	1.42-100	0.9990	12.48	1.77	0.42	1.42
CV/DPMA/HPA	1.13-100	0.9993	11.22	1.27	0.34	1.13

### Oxidación electrocatalítica de una mezcla de ácido ascórbico y dopamina

La dopamina (DA) es un neurotransmisor que juega un papel muy importante en el sistema nervioso central y se encuentra en cantidades alrededor de 50 nmol/g en una región del cerebro conocida como el “núcleo caudado”. La muy baja concentración de DA ofrecen un gran desafío para su determinación en fluidos biológicos [91].

La DA coexiste con el AA en fluidos extracelulares, donde la concentración de AA es generalmente mucho mayor que la de DA (100 a 1000 veces). Dado que ambos tienen un potencial de oxidación similar en

la mayoría de los electrodos sólidos (platino, carbón vítreo, oro), la determinación por separado de estas especies es un gran problema debido a la superposición de sus señales [92].

La oxidación electroquímica de la dopamina en solución acuosa involucra la transferencia de dos electrones y la pérdida de dos protones para generar la o-dopaminoquinona [93]. Con la finalidad de evaluar la sensibilidad y la selectividad del sistema CV/DPMA/HPA respecto a la oxidación de DA en presencia de AA y su utilidad analítica, se realizó un estudio

exploratorio. Evaluando la oxidación del AA a una concentración fija de AA en presencia de concentraciones crecientes de DA. La figura 8 muestra los registros por voltametría lineal para el aumento de la concentración de dopamina (intervalo 1 a 100 mM) en presencia de AA 10 mM. Como se puede apreciar, la corriente de pico para la oxidación de DA aumenta linealmente con su concentración en el intervalo de 6 a 100 mM, con un coeficiente

de correlación de 0,9909, sin cambios en el pico atribuido a la oxidación del AA. Estos resultados sugieren que la presencia de AA no interfiere en la determinación de DA y que el electrodo de Pt/PDMA/HPA puede ser utilizado para la determinación de estos compuestos por separado, pero dado que el rango de concentraciones es muy elevado este sistema podría ser utilizado sólo en la determinación de DA a nivel de fármacos al igual que en el caso de AA.

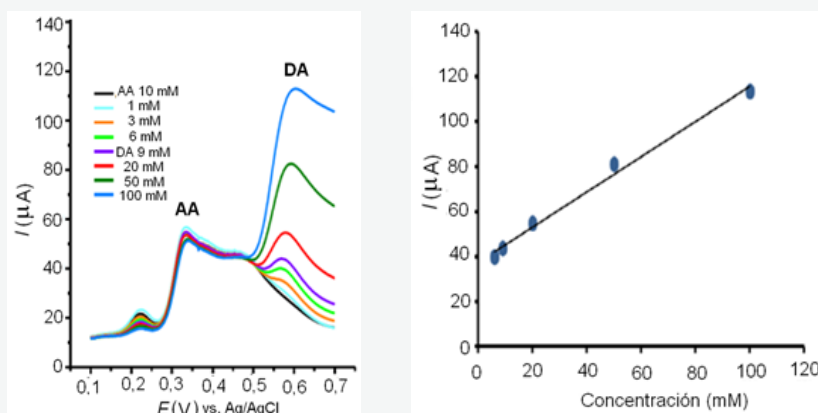


Figura 8.- Respuesta voltamétrica del electrodo de CV/PDMA/HPA en soluciones de DA a diferentes concentraciones en presencia de AA 10 mM.  $U = 5$  mV/s. Y la influencia de la concentración de DA en la corriente de pico.

## Conclusiones

La síntesis mediante voltametría cíclica de la PDMA sobre los electrodos de carbón vítreo, así como la incorporación del HPA en la matriz polimérica (PDMA) se llevó a cabo satisfactoriamente, resultando muy estables en  $H_2SO_4$ .

La incorporación sobre la matriz polimérica mediante voltametría cíclica del HPA, es compleja e interesante. Se recomienda realizar estudios electroquímicos que permitan determinar de qué forma se incorpora el mismo a la matriz del polímero. Los estudios de microscopia, demuestran que la morfología de la PDMA morfología no se ve afectada de manera significativa con la incorporación del HPA manteniéndose uniforme, porosa, de color verde y fibrilar.

Los sistemas CV/PDMA y CV/PDMA/HPA, resultaron ser electroactivos para la oxidación del ácido ascórbico (AA). La determinación del AA en el sistema CV/PDMA, mediante voltametría lineal mostró linealidad entre 1,42 y 100 mM con un coeficiente de correlación de  $r_2 = 0,9990$ , límite de detección de 0,42 mM y límite de cuantificación de 1,42 mM, mientras que para el sistema CV/PDMA/HPA el intervalo lineal de respuesta se observó entre 1,13 y 100 mM coeficiente de correlación  $r_2 = 0,9993$ , límite de detección 0,34 mM y el límite de cuantificación de 1,13 mM.

Los estudios preliminares de la oxidación de dopamina utilizando estos sistemas indican que los electrodos modificados pueden ser utilizados para la determinación de esta especie en presencia del ácido ascórbico.

Los resultados de los estudios electroanalíticos nos permiten proponer el uso de los sistemas modificados en la determinación de AA y de la DA a nivel de fármacos.

Para mejorar los parámetros electroanalíticos es decir bajar los límites de detección y cuantificación en la determinación del AA y la DA, es necesario optimizar la incorporación de la PDMA y el HPA (disminuyendo el número de ciclos para la deposición de la matriz polimérica y la incorporación del HPA), ya que de esta manera se disminuye la intensidad en corriente de las señales redox propias de los sistemas en estudio.

## Referencias

- A. Malinuskas, R. Garjonté, R. Mazeikine, I. Jureviciute. (2005) "Electrooxidation of ascorbic acid on polyaniline and its implications to fuel cells". *Journal of Powers Source* 145(1): 16-20.
- I. Koshiishi, T. Imanari (1997). "Measurement of ascorbate and dehydroascorbate contents in biological fluids". *Analytical Chemistry* 69(2): 216-220.
- S. Som, S. Basu, D. Mukherjee, S. Db, P. Roy Choudhury, S. Mukherjee, S.N. Chatterjee, I.B. Chatterjee (1981). "Ascorbic acid metabolism in diabetes mellitus". *Metabolism*; 30(6): 572-577.
- J. Martesson, A. Meister (1992). "Glutathione deficiency increases hepatic ascorbic acid synthesis in adult mice". *Proceeding of the National Academy of Sciences of the U.S.A*; 89(23): 11566-11568.
- L. Zhang, J. Lian (2007). "Electrochemical synthesis of copolymer of aniline and o-aminophenol and its use to the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid". *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 611 (1-2): 51-59.
- L. Zhang, S. Dong (2004). "The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid n polyaniline film synthesized in the presence of camphorsulfonic acid". *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 568: 189-194.
- Z.A. Hu, X.L. Shang, Y.Y. Yang, C. Kong, H.Y. Wu (2006). "The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation". *Electrochimica Acta*; 51(16): 3351-3355.
- K. Brazdziuviene, I. Jureviciute, A. Malinauskas (2007). "Amperometric ascorbate sensor based on conducting polymer: Poly(N-methylaniline) versus polyaniline. *Electrochimica Acta*; 53(2): 785-791.
- I. Jureviciute, K. Bradziuviene, L. Bernotaite, B. Salkus, A. Malinauskas (2005). "Polyaniline-modified electrode as an amperometric ascorbate sensor". *Sensors and Actuator A: Physics*; 107: 716-721.
- D. Ragupathy, A.I. Gopalan, K.P. Lee, K.M. Manesh (2008). "Electro-assisted fabrication of layer-by-layer assembled poly (2,5-dimethoxy- ani-line)/phosphotungstic acid modified electrode and electrocatalytic oxidation of ascorbic acid". *Electrochemistry*



Communication; 10(4): 527-530.

- H.H. Bahsas (2008). "Estudios de películas de poli (2,5-dimetoxianilina) modificadas con heteropolianiones del tipo keggin". [Tesis de Licenciatura]. Mérida (Venezuela): Universidad de Los Andes;
- Vásquez R, Díaz M, Martínez Y, Hernández R, Millán E, Rojas C, Manfredy L. y Ortíz R. (2014), Determinación Electroquímica de Ácido Ascórbico sobre electrodos de carbón vítreo doblemente modificados. *Acta Bioclínica*, 4(7) 106-131
- Díaz M, Vásquez R, Martínez Y, Hernández R, Millán E, Rojas C y Ortíz R. (2013), Oxidación Electroquímica de ácido ascórbico con un sistema CV/PANI/H6[PMo9V3O40], *Acta Bioclínica*, 3(6) 77-93
- G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada (1968). "Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization". *Inorganic Chemistry*; 7(3) 437-441.
- X-k. Li, J. Zhao, W-J. Ji, Z-B. Zhang, Y. Chen, C-T. Au, S. Han, H. Hibst (2006). "Effect of vanadium substitution in the cesium salts of Keggin-type heteropoly-acids on propane partial oxidation". *Journal of Catalysis*; 237(1): 58-66.
- P. Villabrille, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez, C. Cáceres (2007). "Synthesis and Characterization of Fe- and Cu-doped Molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation". *Applied Catalysis A: General*; 324: 69-76.
- O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia, S. Hocine (2008). "Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions". *Journal of Natural Gas Chemistry*; 17(3): 309-312.
- A.M. Khenkin, P. Carl, D. Baute, A.M. Raitsimring, A.V. Astashkin, L.J.W. Shimon, D. Goldfarb, R. Neumann (2006). "Structural and EPR/ENDOR/ESEEM spectroscopic investigations of a vanadomolybdate Keggin-type polyoxometalate in organic solvent". *Inorganic Chimica Acta*; 359(9): 3072-3078.
- G. Pistoia and R. Rosati (1994). "Electrochemical synthesis of poly (2,5- di-methoxyaniline): evaluation of the equivalent circuit associated with the film and of its stability in solution". *Electrochimica Acta*; 39 (3): 333-338.
- B. Palys, A. Kudeski, A. Stankiewicz, K. Jackowska (2000). "Influence of anions on formation and electroactivity of poly-2,5dimethoxyaniline". *Synthetic Metals*; 108(2): 111-119.
- H. Yang, A.J. Bard (1992). "The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 339(1-2) 423-449.
- F. Cases, F. Huerta, P. Garcés, E. Morallón, J.L. Vázquez (2001). "Voltammetric and in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH 5". *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 501(1-2): 186-192.
- M.H.P Azar, B. Hbib (2007). "Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes a comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes". *Electrochimica Acta*; 52(12): 4222-4230.
- E. Millán, G. Ayestarán, C. Lárez, Y. Martínez (2006). "Studies of the presence of dicarboxylic

acids in the electrochemical synthesis of poly(aniline): Case poly(itaconic acid)". *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 586(1): 128-135.

- C.H. Yang, L.W. Chong, L.M. Huang, Y.L. Lee, T.C. Wen (2005). "Novel electrochromic devices based on composite films of poly(2,5-dimethoxyaniline)-waterborne polyurethane" *Materials Chemistry and Physics*; 91(1): 154-160.
- T.C. Wen and L.M. Huang (2002). "In situ UV-Visible spectroelectrochemical studies on electrochromic behavior of poly(2,5-dimethoxyaniline). *Synthetic Metals*; 130(2): 155-163.
- R.K. Singh, A. Kumar, K. Agarwal, D. Dwivedi, K.N. Sood, R. Singh (2012). "Influence of binary oxidant (FeCl<sub>3</sub>:APS) ratio on the spectroscopic and microscopic properties of poly(2,5-dimethoxyaniline)". *Open Journal of Polymer Chemistry*; 2: 105-112.
- M. Barth, M. Lapkowski, S. Lefrant (1999). "Electrochemical behaviour of poly-aniline film doped with heteropolyanions of Keggin structure". *Electrochimica Acta*; 44(12): 2117-2123.
- L.M. Abrantes, C.M. Cordas, E. Vieil (2002). "EQCM study of polypyrrole modified electrodes doped with Keggin-type heteropolyanion for cation detection". *Electrochimica Acta*; 47(9): 1481-1487.
- A.M. White, R.C.T. Slade (2003). "Investigation of vapour-grown conductive polymer/heteropolyacid electrodes". *Electrochimica Acta*; 48(18): 2583-2588.
- T. Fernández Otero (2003). "Polímeros conductores: síntesis, propiedades y Aplicaciones electroquímicas". *Revista Iberoamericana de Polímeros*; 4(4): 1-
- A. Safavi, N. Maleki, O. Moradlou, F. Tajabadi (2006). "Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode". *Analytical Biochemistry*; 359(2): 224-229.
- D.R. Shankaran, K. Jimura, T. Kato (2003). "Simultaneous determination of ascorbic acid and dopamine at a sol-gel composite electrode". *Sensors and Actuators B*; 94(1): 73-80.
- N. Gray (2009). "Electrochemistry of dopamine" [Graduate Student Literature Seminar]. Universidad de Alabama, Departamento de Química